

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ»

I

Гомогенные и гетерогенные системы. Понятие о фазе, числе компонентов, числе степеней свободы.

Правило фаз Гиббса

Физико-химические системы могут быть гомогенными и гетерогенными. Система гомогенна, когда химические и термодинамические свойства различных частей системы одинаковы. Если свойства различных частей системы неодинаковы и между различающимися по свойствам частями системы существует поверхность раздела, то система является гетерогенной. Гетерогенную систему можно рассматривать как совокупность двух или нескольких гомогенных систем.

Фаза - совокупность частей системы, обладающих одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, фаза или ее отдельные части, называемые телесными комплексами, отделены от других фаз видимой поверхностью раздела. Можно сказать, что фаза - это гомогенная часть гетерогенной системы. Так, в системе, состоящей из насыщенного раствора соли, кристаллов соли на дне сосуда и пара над раствором присутствуют три фазы - жидкая, твердая и газообразная. Однако не следует смешивать понятия фазы и агрегатного состояния. В пределах одного агрегатного состояния (кроме газообразного) может быть несколько фаз. Например, система вода - масло является двухфазной жидкой системой (два слоя, между которыми имеется четко выраженная поверхность раздела, образуют две фазы, находящиеся в одном агрегатном состоянии - жидком).

Химической составной частью системы называется вещество, которое входит в состав системы и которое может существовать вне системы. Например, в водном растворе азотнокислого бария содержатся такие виды частиц, как гидратированные ионы Ba^{++} , NO_3^- , OH^- и т.д. Однако химических составных частей в системе две (нитрат бария и вода), так как только эти вещества могут существовать вне указанной системы.

Числом компонентов называется число химических составных частей системы, концентрации которых можно изменять независимо друг от друга. Число компонентов в системе меньше химических составных частей системы на число уравнений связи между концентрациями химических составных частей. Если в системе нет химического взаимодействия, то число компонентов совпадает с числом химических составных частей.

Число степеней свободы - это число термодинамических параметров (температура, давление, концентрация веществ), определяющих состояние

системы, которое можно произвольно изменять в определенных пределах, не изменяя числа и природы фаз в системе.

Между числом степеней свободы (r), числом фаз (f) и числом компонентов (k) в равновесной системе существует связь, выражаемая правилом фаз Гиббса:

$$r = k - f + 2 \quad (1)$$

где цифра 2 учитывает температуру и давление как два общих для всей системы параметра.

Правило фаз Гиббса описывает условия термодинамического равновесия в гетерогенной системе. Из уравнения (1) следует, что увеличение числа равновесных фаз на единицу уменьшает число степеней свободы также на единицу. Число степеней свободы может принимать только положительные значения и ноль. Таким образом, максимальное число равновесных фаз определяется условием $r = 0$. Для однокомпонентной системы максимальное число фаз, которое может одновременно находиться в состоянии равновесия равно 3, для двухкомпонентной системы – 4-м и т.д.

II

Диаграмма состояния воды.

В соответствии с правилом Фаз Гиббса система может быть однофазной; 2-х фазной; 3-х фазной и т.д., что определяется ее параметрами: давлением, температурой, концентрациями компонентов. Зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий и ее состава удобно представлять графически в виде фазовых диаграмм. Такие диаграммы строятся на основании экспериментальных данных и широко используются как при проведении научных исследований, так и в практических целях.

Для однокомпонентных систем фазовые диаграммы строятся в координатах температура-давление ($T - P$). Поскольку постоянный состав системы в этом случае не является параметром. Каждая точка на диаграмме, характеризующая состояние системы или отдельных ее фаз, называется фигуративной точкой.

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния воды и применим правила фаз Гиббса при анализе этой диаграммы.

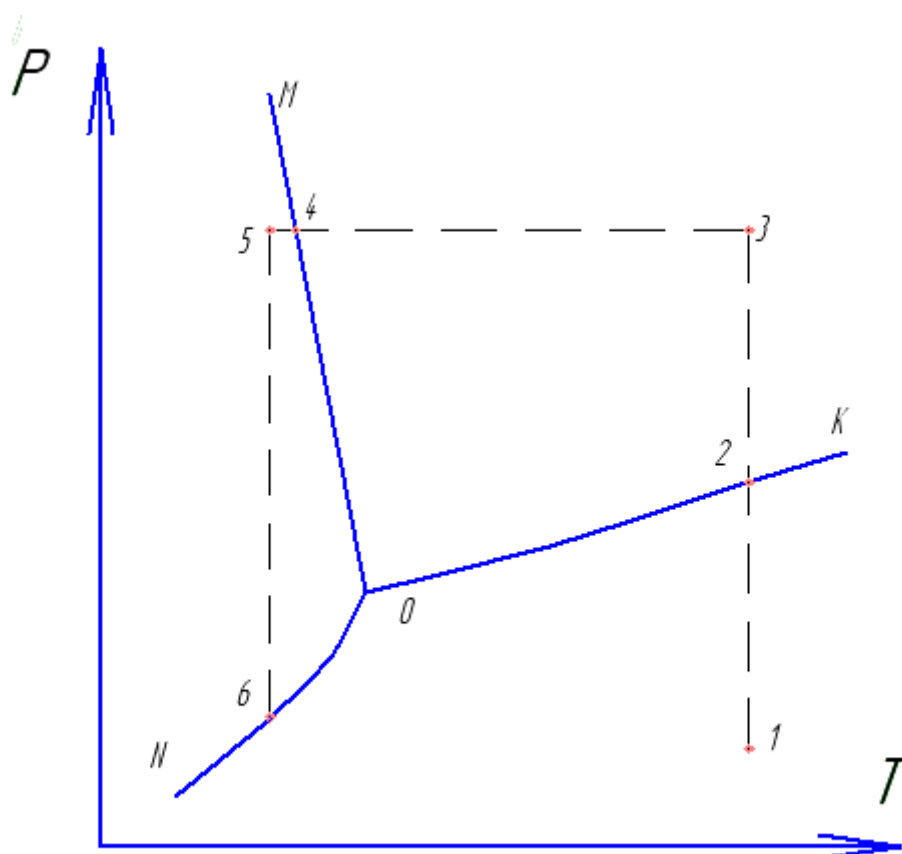


рис 1
диаграмма состояния воды

На рис, 1 приведена диаграмма состояния воды в области неочень высоких давлений без соблюдения масштаба. Все поле диаграммы разделено тремя линиями, пересекающимися в одной точке (точке 0) на три поля, каждое отвечает одному из агрегатных состояний воды - жидкости, льду и пару.

Каждая точка на кривой OM отвечает однокомпонентной двухфазной системе, в которой находятся в равновесии лед и жидкая вода. Кривая OM отвечает равновесию между твердой и парообразной фазами, а кривая OK – равновесию между жидкостью и насыщенным паром. Точка K, которой заканчивается эта кривая характеризует критическое состояние. Точка 0 относится к системе, в которой в равновесии находятся одновременно три фазы - лед, жидкая вода и пар. Такое равновесие осуществляется при строго фиксированных значениях давления и температуры.

Пусть наша система характеризуется фигуративной точкой I, которая находится в поле пара. В системе находится одна фаза - насыщенный пар. Число степеней свободы, отсчитанное по правилу фаз Гиббса, равно 2. Это значит, что можно независимо изменять два параметра - давление и температуру в определенных пределах, а система будет оставаться однофазной. Начнем сжимать ненасыщенный пар при постоянной температуре. Фигуративная точка системы будет двигаться вертикально вверх. При определенном давлении пар станет насыщенным и появятся первые капли жидкой фазы» Это произойдет тогда, когда фигуративная точка системы попадет на линию ОК (точка 2). Для точки 2 число степеней свободы равно единице, так как K- I,

а $f=2$. Мы можем изменять произвольно только один параметр - либо давление, либо температуру, не изменяя числа природы фаз в системе. Второй параметр должен изменяться строго определенным образом с изменением первого для того, чтобы в системе сохранялось равновесие между водой и насыщенным паром, то есть, чтобы фигуративная точка системы находилась на линии ОК.

Дальнейшее уменьшение объема системы при постоянной температуре приводит к тому, что количество жидкости в системе увеличивается, а количество пара убывает. При этом фигуративная точка системы не будет перемещаться по диаграмме и будет находиться в положении 2 до исчезновения последних порций пара. После исчезновения паровой фазы фигуративная точка системы начинает перемещаться в поле жидкости. В точке 3 число степеней свободы равно 2. Снова в определенных пределах можно изменять независимо друг от друга давление и температуру, а в системе будет оставаться одна фаза - жидкая вода.

Начнем понижать температуру системы, которой отвечает точка 3, при неизменном давлении. Фигуративная точка движется горизонтально и в системе присутствует только жидкая вода до тех пор, пока точка не попадет на кривую ОМ (точка 4). При этом в системе появится вторая фаза - кристаллы льда. Число степеней свободы равно 1. Заданному значению давления отвечает только одно значение температуры, при котором в равновесии находился жидкость и кристаллы. Дальнейший отвод теплоты от системы приводит к уменьшению количества жидкости в системе и увеличению количества кристаллов. Фигуративная точка системы не перемещается и находится в положении 4. Когда исчезают последние капли жидкой фазы вновь появляется дополнительная степень свободы и фигуративная точка системы перемещается в поле льда.

Если снижать давление при постоянной температуре, то фигуративная точка системы (точка 5) движется вертикально вниз и когда она попадает на кривую равновесия лед-пар О (точка 6) в системе появляется вторая фаза - насыщенный пар. Попытки снизить равновесное давление при постоянной температуре не приведут к уменьшению давления, пока в системе будут кристаллы льда. И только тогда, когда исчезают последние кристаллы льда фигуративная точка системы при снижении давления перемещается вертикально вниз.

III

Уравнение Клайперона-Клаузиуса.

Между температурой и давлением равновесной двухфазной однокомпонентной системы существует строгая функциональная связь (кривые ОК, ОМ, ОН на фазовой диаграмме, рис.1.). Выведем уравнение этой зависимости в применении к равновесию жидкость-пар. Пусть при температуре T и давлении P установилось равновесие между жидкостью и паром. При этом энергии Гиббса одного моля жидкости и пара одинаковы:

$$C_{ж} = C_{п} \quad (2)$$

Изменим температуру на dt . Для того, чтобы в системе сохранялось равновесие между жидкостью и паром давление должно измениться на величину dP . Энергии Гиббса жидкости и пара изменятся и станут равными $G_{ж} + dG_{ж}$ и $G_{п} + dG_{п}$. При новых значениях давления $P + dP$ и температуры $T + dT$ равновесие сохраняется, поэтому

$$G_{ж} + dG_{ж} = G_{п} + dG_{п} \quad (3)$$

или, принимая во внимание равенство (2)

$$dG_{ж} = dG_{п} \quad (4)$$

Для величин $dG_{ж}$ и $dG_{п}$ справедливы соотношения

$$dG_{ж} = V_{ж}dP - S_{ж}dT \quad (5)$$

и

$$dG_{п} = V_{п}dP - S_{п}dT \quad (6)$$

где $V_{ж}$ и $V_{п}$ - соответственно молярные объемы жидкости и пара; $S_{ж}$ и $S_{п}$ соответственно молярные энтропии жидкости и пара.

При дифференцировании известных соотношений $G = H - T * S$ и $H = U + P * V$ получаем $dG = dH - TdS - SdT$ (а) и $dH = dU + PdV + VdP$ (б). Из подстановки (б) в (а) следует $dG = dU + PdV + VdP - SdT - TdS$ (в). Из I начала термодинамики следует $dQ = dU + PdV$, а из II начала $-dQ = TdS$. С учетом двух последних выражений (в) принимает вид:

$$dG = VdP - SdT$$

На основании (5) и (6) равенство (4) можно переписать в виде

$$V_{ж}dP - S_{ж}dT = V_{п}dP - S_{п}dT \quad (7)$$

и далее, преобразуя (7), получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{п} - S_{ж}}{V_{п} - V_{ж}} \quad (8)$$

где $(S_{п} - S_{ж})$ и $(V_{п} - V_{ж})$ соответственно изменения энтропии и объема одного моля вещества при переходе его из жидкости в пар (при испарении).

Для равновесного процесса испарения, протекающего при постоянных T и P , справедливо соотношение

$$S_{п} - S_{ж} = \frac{\Delta H_{исп}}{T} \quad (9)$$

где $\Delta H_{исп}$ - теплота испарения (изменение энтальпии при переходе одного моля жидкости в пар при данных P и T).

При подстановке (9) в (8) получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{T * (V_{п} - V_{ж})} \quad (10)$$

Это важное соотношение известно как уравнение Клайперона. Оно выражает в дифференциальной форме связь между температурой и давлением в двухфазной равновесной однокомпонентной системе применительно к равновесию жидкость-пар.

Клаузиус упростил уравнение (10), исходя из предположения, что молярным объемом жидкости $V_{ж}$ по сравнению с молярным объемом пара $V_{п}$ можно пренебречь, т.е.

$$V_{п} - V_{ж} = V_{п} \quad (11)$$

поскольку $V_{п} \gg V_{ж}$, и что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа

$$V_{п} = \frac{RT}{P} \quad (12)$$

Преобразуя (10) с учетом (11) и (12), получаем:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H_{исп}}{T * V_{п}} & \frac{1}{P} * \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2} \\ \frac{d \ln P}{dT} &= \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2} \end{aligned} \quad (13)$$

Последнее выражение принято называть уравнением Клайперона-Клаузиуса. Интегрирование уравнения (13) в пределах T_2, P_2, T_1, P_1 в предположении, что $\Delta H_{исп}$ не зависит от температуры, дает:

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (14)$$

При известном значении $\Delta H_{исп}$ и давлении пара при одной температуре по уравнению (14) можно рассчитать давление пара при другой температуре. Кроме того, по уравнению (14) можно рассчитать теплоту испарения ($\Delta H_{исп}$), исходя из давления пара при двух температурах. Однако, при расчетах теплот испарения по экспериментальным значениям давлений насыщенного пара при разных температурах, удобнее пользоваться уравнением, вытекающим из (10) при взятии неопределенного интеграла:

$$\begin{aligned} \int d \ln P &= \frac{\Delta H_{исп}}{R} \int \frac{dT}{T^2} \\ \ln P &= -\frac{\Delta H_{исп}}{RT} + A \end{aligned} \quad (15)$$

где A - постоянная интегрирования.

Уравнение (15) представляет собой уравнение прямой линии если рассматривать

$\ln P$, как функцию $\frac{1}{T}$ (см.рис.2.).

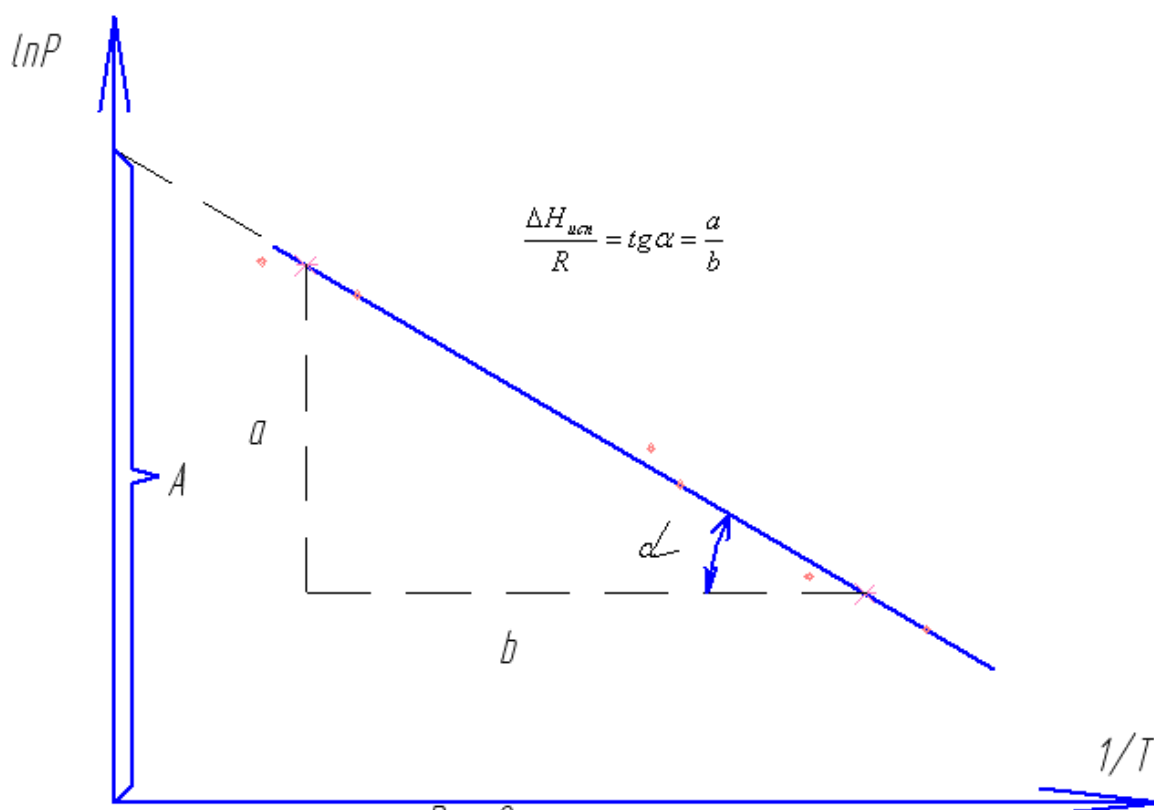


Рис 2

Графическое определение
постоянных уравнения 15

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Целью работы является экспериментальное определение давления насыщенного пара индивидуальной жидкости (н-бутана и др.) при различных температурах и на основании этих данных вычисление теплоты испарения.

I

Установка для измерения давления насыщенного пара
статическим методом.

Общая схема установки для измерения давления насыщенного пара жидкости представлена на рис. 3. Ампула А, изготовленная из немагнитной нержавеющей стали, содержит жидкий н-бутан (или другую индивидуальную жидкость), над которой находится насыщенный пар. Ампула А соединена через вентиль 2 с образцовым манометром 1, который позволяет измерить давление в системе. Давление в ампуле А определяется только температурой термостата 3. Термостат 3 представляет собой стеклянный стакан, заполненный водой и установленный на магнитной мешалке 8. При включении магнитной мешалки вода в термостате перемешивается вращающимся стальным стержнем 7. Температура

воды в термостате задается прибавлением кусочков льда или подогревом печью магнитной мешалки, а измеряется нормальным термометром 5 с ценой деления 0.1 К. Установка в целом собрана штативе 6.

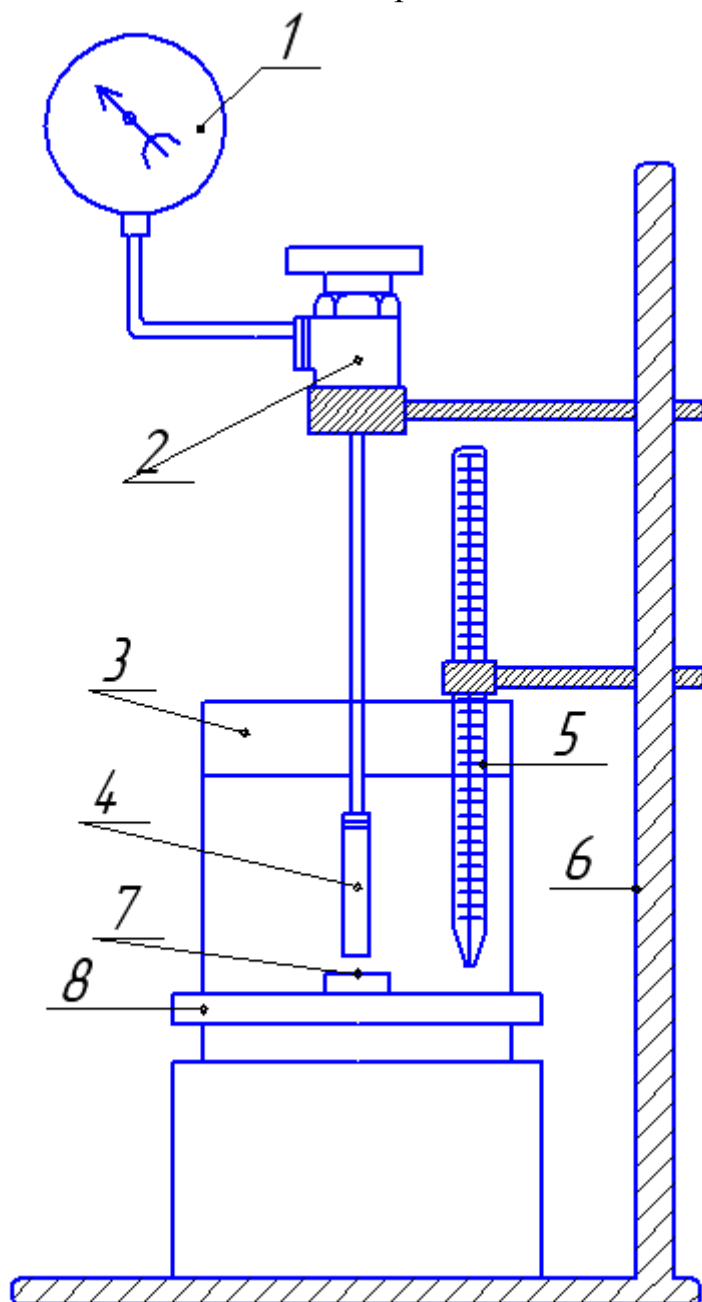


Рис. 3. Схема установки для измерения давления насыщенного пара.

Ампула (рис. 4) состоит из корпуса I и головки которые соединяются с помощью резьбового соединения. Уплотнение между головкой и корпусом обеспечивает фторопластовая прокладка 3. Внутри ампулы находится тонкая никелевая полоска 2, свернутая по винтовой линии. При включении магнитной мешалки никелевая полоска начинает вращаться. интенсивно перемешивая жидкую и газовую фазу, что способствует быстрому установлению равновесия.

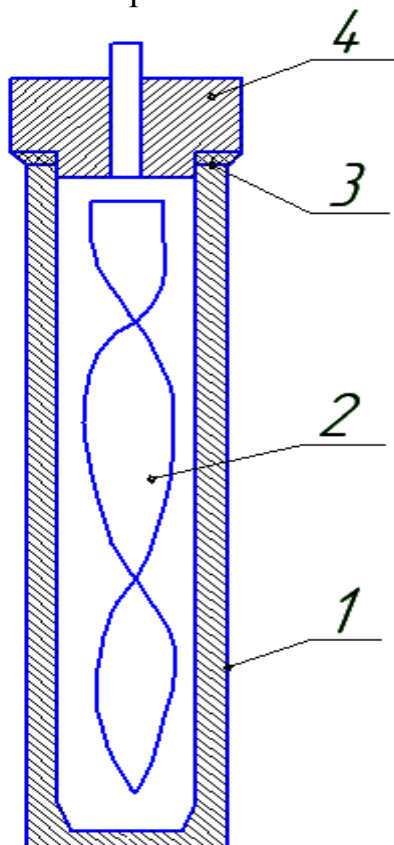


Рис 4. Ампула.

II

Порядок выполнения экспериментальной части работы.

Эксперимент проводится следующим образом. Термостат наполняется на $\frac{3}{4}$ своей емкости смесью мелкотолченого льда и воды (в объемном соотношении 1:5), в него вкладывается стальной стержень для перемешивания и он помещается на магнитной мешалке. Ампула устанавливается вертикально в термостате таким образом, чтобы расстояние от дна термостата до дна ампулы не превышало 4-5 мм. При этом ампула вместе с головкой должна быть полностью погружена в смесь льда и воды. Закрепляют установку в штативе и опускают в термостат термометр. Термометр закрепляют в штативе так, чтобы его ртутный резервуар находился посередине высоты ампулы. Открывают вентиль и включают магнитную мешалку. В течении 5-7 минут идет

выравнивание температуры и по истечении этого времени можно приступить к измерениям. Снимают показания манометра после того как его показания перестанут изменяться с течением времени. При этом осторожно постукивают карандашом по стеклу манометра. Постукивание устраняет влияние трения в механизме манометра на его показания.

При температуре тающего льда делать 3-4 измерения, проверяя температуру по показаниям термометра. После плавления льда начинается подъем температуры. С интервалом 1,5 - 2°C при постоянно включенной мешалке записывают показания манометра и температуру. Последнее измерение делают при температуре близкой к комнатной. Результаты опыта заносятся в табл.

Таблица I

Тензометрические данные.

№ опыта	Температура °C	T, К	$\frac{1}{T}$	Давление, атм.	P, Па	$\ln P$

По окончании эксперимента погружают нижнюю часть ампулы в жидкий азот и когда стрелка манометра дойдет до нуля, перекрывают вентиль.

III

Обработка экспериментальных данных и определение теплоты испарения.

Обработка экспериментальных данных должна быть проведена в соответствии с одним из приведенных ниже лабораторных заданий.

3.1. Задание № I.

На основании полученных экспериментальных данных необходимо:

1. Построить графики зависимости давления насыщенного пара н-бутана от температуры в координатах $P + T$ и $\ln P - \frac{1}{T}$.
2. Графическим путем найти температуру кипения жидкости при атмосферном давлении (нормальную температуру кипения $T_{н.т.к}$).
3. Из графика зависимости $\ln P = f(\frac{1}{P})$ определить теплоту испарения (см. рис. I).
4. Определить по $\Delta H_{исп}$ и $T_{н.т.к}$ изменение энтропии при испарении одного моля жидкости (постоянную Трутона).

3.2. Задание №2.

1. Полученные экспериментальные данные представить уравнением

$$\ln P = A + \frac{B}{T} \quad (16)$$

Для определения постоянных A и B уравнения (16) использовать метод наименьших квадратов (см. Приложения).

2. Найти квадратичную погрешность σ_0 , характеризующую рассеяние значений $\ln P$ относительно прямой (16) и погрешности $\sigma(A)$ и $\sigma(B)$, характеризующие точность определения величин A и B .

3. Рассчитать $\Delta H_{исп}$ и погрешность определения этой величины.

Нанести на график $\ln P = f(\frac{1}{T})$ прямую (16) и экспериментальные точки.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Напишите уравнение правила фаз Гиббса.
2. Напишите уравнение правила фаз о применимости к системам, у которых отсутствует газообразная фаза.
3. Сколько степеней свободы имеет система, состоящая из жидкого бензола и насыщенного пара над ним?
4. Можно ли изменить температуру жидкого бензола, находящегося в равновесии с кристаллами бензола и паром?
5. Как изменится число степеней свободы, если в гетерогенной системе, кроме существующих появится новая фаза?
6. Чему равно максимальное число равновесных фаз трехкомпонентной системы?
7. Чему равно максимальное число степеней свободы двухкомпонентной системы?
8. Можно ли задать произвольно температуру и давление однокомпонентной системы, состоящей из жидкой воды и насыщенного пара?
9. К каким системам, однокомпонентным или многокомпонентным, применимо уравнение Клайперона-Клаузиуса?
10. Сколько фаз в системе, которая описывается уравнением Клайперона-Клаузиуса?
11. Уравнение Клайперона-Клаузиуса применяется для подсчета давления пара. О каком паре, насыщенном или ненасыщенном, идет речь?
12. Из каких равновесных фаз состоит система, состояние которых на диаграмме (см. рис. I) определяется кривой испарения?
13. Из каких равновесных фаз состоят системы, состояния которых на диаграмме (см. рис. I) заданы кривой возгонки?
14. Каков вид уравнения (10) применительно к равновесию твердая фаза – насыщенный пар?
15. Записать уравнение (10) в применении к процессу плавления?
16. Мольный объем какой из равновесных фаз (жидкой или твердой) больше, если температура плавления кристаллов растет с увеличением давления?
17. Чему равно число степеней свободы, системы, заданной на диаграмме состояния воды (см. рис. I) тройной точкой?
18. Решите задачу. Во сколько раз возрастет давление насыщенного пара, если температура жидкости равная 300 К повысится на 100 К? Теплота испарения жидкости равна 23,1 кДж/моль